

Abstract of Patent Publication (unexamined) No. 11-241042

Publication of unexamined Japanese application number: 11-241042

Date of publication of application: 7.9.1999 (September 7, 1999)

Application number: 10-60692

Date of filing: 24.2.1998 (February 24, 1998)

Title of the invention: Water-based ink composition for writing materials

Applicant: PILOT INK CO., LTD.

Inventor: Yoichi TAKASU

Abstract:

[0018]

Table 2

| Raw materials | Note | Comparative Examples | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------|------|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| Dye A | (1) | 25.0 | 25.0 | | | | | | | | | | | | |
| Dye B | (2) | | | | | | | | | | | 5.0 | 5.0 | | |
| Dye C | (3) | | | | | | | | | | | | | 5.0 | 5.0 |
| Dye D | (4) | | | 5.0 | 5.0 | | | | | | | | | | |
| Working pigment E | (5) | | | | | 35.0 | 35.0 | | | | | | | | |
| Working pigment F | (6) | | | | | | | 35.0 | 35.0 | | | | | | |
| Working pigment G | (7) | | | | | | | | | 35.0 | 35.0 | | | | |
| Glycerin | | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| Urea | | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| Benzotriazole | | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| Phenol | | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| Triethanolamine | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| Phosphate surfactant | (8) | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| λ -carrageenan | | | | | | | | | | | | | | | |
| Water soluble resin | (9) | | 3.0 | | 3.0 | | 3.0 | | 3.0 | | 3.0 | | 3.0 | | 3.0 |
| Water | | 52.4 | 49.4 | 72.4 | 69.4 | 42.4 | 39.4 | 42.4 | 39.4 | 42.4 | 39.4 | 72.4 | 69.4 | 72.4 | 69.4 |
| Viscosity (mPa · s) | | 2.4 | 4.9 | 2.2 | 4.5 | 3.4 | 7.3 | 3.7 | 8.3 | 3.4 | 6.9 | 2.2 | 5.0 | 2.2 | 4.3 |

This is English translation of ABSTRACT OF JAPANESE PATENT PUBLICATION
(unexamined) No. 11-241042 translated by Yukiko Naka.

DATE: February 23, 2009

FAÇADE ESAKA BLDG. 23-43, ESAKACHO 1CHOME, SUITA, OSAKA, JAPAN



Yukiko Naka

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-241042

(43)公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 9 D 11/16

C 0 9 D 11/16

11/18

11/18

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平10-60692

(22)出願日

平成10年(1998) 2月24日

(71)出願人 000111890

パイロットインキ株式会社

愛知県名古屋市昭和区緑町3-17

(72)発明者 高須 洋一

愛知県名古屋市昭和区緑町3丁目17番地

パイロットインキ株式会社内

(54)【発明の名称】 筆記用水性インキ組成物

(57)【要約】

【課題】 筆跡が滲まない筆記用水性インキ組成物を提供する。

【解決手段】 着色剤、水、水溶性有機溶剤、入-カラジ-ナンを含む筆記用水性インキ組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色剤、水、水溶性有機溶剤、及び、 λ -カラジーンを含む筆記用水性インキ組成物。

【請求項2】 前記 λ -カラジーンを0.01乃至1.0重量%含んでなる請求項1記載の筆記用水性インキ組成物。

【請求項3】 粘度が2.5乃至100mPa・s(20℃)である請求項1又は2記載の筆記用水性インキ組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は筆記用水性インキ組成物に関する。更に詳細には、紙面に筆記した筆跡が滲むことのない筆記用水性インキ組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、筆記用水性インキ組成物は粘度が低く、筆跡は滲み易い傾向にある。又、着色剤として染料を用いたインキは滲みを生じ易く、特に酸性染料又は塩基性染料を使用するインキは鮮明な色彩の筆跡を得ることができる反面、筆跡の滲みが著しく、必ずしも実用性を満足させていなかった。又、ボールペン用水性インキは粘度が比較的低く、且つ、界面活性剤等を添加して潤滑性を付与し、筆記先端部のボール保持部の磨耗を防止する必要がある、筆跡は滲み易い傾向にあり、マーキングペン用水性インキについても同様に、各種浸透剤を添加して筆記先端部へのインキ供給を促進させる必要がある、筆跡は滲み易い。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は着色剤として染料又は顔料を用いた水性インキ、特に、酸性染料や塩基性染料を用いたボールペン用水性インキやマーキングペン用水性インキにおける筆跡の滲みを抑制する筆記用水性インキ組成物を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、着色剤、水、水溶性有機溶剤、及び、 λ -カラジーンを含む筆記用水性インキ組成物を要件とする。更には、前記 λ -カラジーンを0.01乃至1.0重量%含んでなること、粘度が2.5乃至100mPa・s(20℃)であることを要件とする。

【0005】前記 λ -カラジーンは、 λ -カラジーンや κ -カラジーンとは異なり、剪断減粘性を殆ど示さない多糖類である。従って、 λ -カラジーンや κ -カラジーンを含むインキが軸筒或いはインキ収容管内に直接収容され、必要によりインキ後部に難揮発性インキ逆流防止体(液栓)を配し、筆記先端部にかかる剪断力により粘度が低下して紙面上に導出される機構のボールペン用インキとして好適に用いられるのに対し、 λ -カラジーンを含むインキは、軸筒内にインキ吸蔵体を収容し、前記インキ吸蔵体にインキを含浸した機構の筆

記具、或いは、軸筒内にインキを直接収容し、前記インキの流量を調節する嚢嚢状部材等を筆記先端部とインキ収容部の間に設けた機構の筆記具用インキとして好適に用いられる。又、前記剪断減粘性を示すインキを収容した筆記具は、剪断力がかからない部分のインキ粘度が高いため、インキの出洩りを生じることがあるが、本発明の剪断減粘性を示さないインキを収容する筆記具は、インキ出がスムーズであり、良好な筆跡が得られるタイプの筆記具である。前記 λ -カラジーンはインキ組成中0.01至1.0重量%、好ましくは0.05乃至0.5重量%、更に好ましくは0.1乃至0.5重量%の範囲で用いられる。0.01重量%未満では筆跡の滲みを防止する効果が得られ難い。又、1.0重量%を超える λ -カラジーンを添加すると、筆跡の滲みを防止する効果が得られるものの、インキ粘度が上昇して筆跡がかすれる等、他の筆記性能に悪影響を与える恐れがある。前記 λ -カラジーンは添加量は、ボールを保持した筆記先端部を有するボールペンの場合は0.05乃至1.0重量%の範囲で好適に用いられ、筆記先端部がプラスチックペン体、或いは繊維ペン体のマーキングペンの場合は0.05乃至0.5重量%の範囲で好適に用いられる。又、前記 λ -カラジーンは、インキ中に配合される塩類の併用によって粘度が上昇し難いことから、様々な添加剤を添加することができ、所望の筆記性能を得られ易くなる。

【0006】前記した λ -カラジーンを含む筆記用水性インキ組成物のインキ粘度は2.5乃至100mPa・s(20℃)に調整されることにより、筆跡の滲みを抑制し、且つ、筆跡もかすれることなく、良好な筆跡が得られる。

【0007】前記染料としては、酸性染料、塩基性染料、直接染料等を使用することができる。酸性染料としては、ニューコクシン(C. I. 16255)、タートラジン(C. I. 19140)、アシッドブルーブラック10B(C. I. 20470)、ギニアグリーン(C. I. 42085)、ブリリアントブルーFCF(C. I. 42090)、アシッドバイオレット6B(C. I. 42535)、ソルブルブルー(C. I. 42755)、ナフタレングリーン(C. I. 44025)、エオシン(C. I. 45380)、フロキシン(C. I. 45410)、エリスロシン(C. I. 45430)、ニグロシン(C. I. 50420)、アシッドフラビン(C. I. 56205)等が用いられる。

【0008】塩基性染料としては、クリソイジン(C. I. 11270)、メチルバイオレットFN(C. I. 42535)、クリスタルバイオレット(C. I. 42555)、マラカイトグリーン(C. I. 42000)、ピクトリアブルーFB(C. I. 44045)、ローダミンB(C. I. 45170)、アクリジンオレンジNS(C. I. 46005)、メチレンブルーB

(C. I. 52015)等が用いられる。

【0009】直接染料としては、

コンゴレッド(C. I. 22120)

ダイレクトスカイブルー5B(C. I. 24400)

バイオレットBB(C. I. 27905)

ダイレクトディープブラックEX(C. I. 30235)

カヤラスブラックGコンク(C. I. 35225)

ダイレクトファストブラックG(C. I. 35255)

フタロシアニンブルー(C. I. 74180)等が用いられる。

【0010】前記顔料としては、カーボンブラック、群青などの無機顔料や銅フタロシアニンブルー、ベンジンイエロー等の有機顔料の他、既に界面活性剤を用いて微細に安定的に水媒体中に分散された水分散顔料製品等が用いられ、例えば、

C. I. Pigment 15:3B〔品名:S. S. Blue GLL、顔料分24%、山陽色素株式会社製〕

C. I. Pigment Red 146〔品名:S. S. Pink FBL、顔料分21.5%、山陽色素株式会社製〕

C. I. Pigment Yellow 81〔品名:TC Yellow FG、顔料分約30%、大日精化工業株式会社製〕

C. I. Pigment Red 220/166〔品名:TC Red FG、顔料分約35%、大日精化工業株式会社製〕等を挙げることができる。蛍光顔料としては、各種蛍光性染料を樹脂マトリックス中に固溶体化した合成樹脂微細粒子状の蛍光顔料が使用できる。その他、パール顔料、金色、銀色のメタリック顔料、蓄光性顔料、修正ペンに用いる二酸化チタン等の白色顔料、アルミニウム等の金属粉、香料又は香料カプセル顔料などを例示できる。

【0011】前記着色剤は一種又は二種以上を適宜混合して使用することができ、インキ組成中1乃至25重量%、好ましくは2乃至15重量%の範囲で用いられる。

【0012】前記水溶性有機溶剤として、水に相溶性のある従来汎用の溶剤が用いられ、エタノール、プロパノール、ブタノール、グリセリン、ソルビトール、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、チオジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エ

チレングリコールモノメチルエーテルアセテート、スルフォラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等が挙げられる。尚、前記水溶性有機溶剤は1種又は2種以上を併用して用いることもでき、2~60重量%、好ましくは5~35重量%の範囲で用いられる。

【0013】又、水溶性樹脂として、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、スチレンマレイン酸共重合体、セルローズ誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、デキストリン等の1種又は2種以上を紙面への固着性や粘性付与のために用いることもでき、インキ組成中1乃至30重量%の範囲で用いられる。

【0014】その他、必要に応じてpH調整剤、防錆剤、防腐剤或いは防黴剤、湿潤剤、潤滑剤等を添加することができる。前記pH調整剤としては、炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、酢酸ソーダ等の無機塩類、水溶性のアミン化合物等の有機塩基性化合物等が挙げられる。前記防錆剤としては、ベンゾトリアゾール及びその誘導体、トリルトリアゾール、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライト、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、チオ硫酸ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸塩、サポニン、ジアルキルチオ尿素等が挙げられる。前記防腐剤或いは防黴剤としては、石炭酸、1、2-ベンズチアゾリン3-オンのナトリウム塩、安息香酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸カリウム、パラオキシ安息香酸プロピル、2、3、5、6-テトラクロロ-4-(メチルスルフォニル)ピリジン等が挙げられる。前記湿潤剤としては、尿素、ノニオン系界面活性剤、ソルビット、マンニット、ショ糖、ぶどう糖、還元デンプン加水分解物、ピロリン酸ナトリウム等が挙げられる。前記潤滑剤としては、金属石鹸、ポリアルキレングリコール、脂肪酸エステル、エチレンオキサイド付加型カチオン活性剤、磷酸系活性剤、チオカルバミン酸塩、ジメチルジチオカルバミン酸塩等が挙げられる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の筆記用水性インキ組成物は、水と水溶性有機溶剤からなる媒体中に、染料又は顔料、λ-カラジナン、添加剤が配合される場合には適宜添加剤を投入し、必要により加温して攪拌し、溶解又は分散することにより調製され、ボールペン、サインペン、フェルトペン、万年筆、筆ペン等の形態の筆記具に充填して使用される。

【0016】

【実施例】実施例1乃至16及び比較例1乃至14で作成したインキ組成及び粘度を表に示す。

【0017】

【表1】

| 原 料 | 実 施 例 | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 注 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| 染料A | (1) | 25.0 | | | | | | | | | | | | | | |
| 染料B | (2) | | | | | | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | | | | | |
| 染料C | (3) | | | | | | | | | | | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 染料D | (4) | | 5.0 | | | | | | | | | | | | | |
| 加工染料E | (5) | | | 35.0 | | | | | | | | | | | | |
| 加工染料F | (6) | | | | 35.0 | | | | | | | | | | | |
| 加工染料G | (7) | | | | | 35.0 | | | | | | | | | | |
| グリセリン | | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 尿素 | | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| ベンチカール | | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 石炭酸 | | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| トリエタノール | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| リ酸エステル系 界面活性剤 | (8) | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| ノニルアルコール | | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.01 | 0.05 | 0.1 | 0.2 | 0.5 | 0.01 | 0.05 | 0.1 | 0.2 | 0.5 |
| 水溶性樹脂 | (9) | | | | | | | | | | | | | | | |
| 水 | | 52.3 | 72.3 | 42.3 | 42.3 | 42.3 | 72.4 | 72.4 | 72.3 | 72.2 | 71.9 | 72.4 | 72.4 | 72.3 | 72.2 | 71.9 |
| 粘度 (mPa.s) | | 4.7 | 4.2 | 7.9 | 8.3 | 7.7 | 2.3 | 3.1 | 4.4 | 7.2 | 23.0 | 2.4 | 3.1 | 4.5 | 7.2 | 22.3 |

【0018】

【表2】

| 原 料 | 注 | 比 較 例 | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|-----|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 染料A | (1) | 25.0 | 25.0 | | | | | | | | | | | | |
| 染料B | (2) | | | | | | | | | | | 5.0 | 5.0 | | |
| 染料C | (3) | | | | | | | | | | | | | 5.0 | 5.0 |
| 染料D | (4) | | | 5.0 | 5.0 | | | | | | | | | | |
| 加工染料E | (5) | | | | | 35.0 | 35.0 | | | | | | | | |
| 加工染料F | (6) | | | | | | | 35.0 | 35.0 | | | | | | |
| 加工染料G | (7) | | | | | | | | | 35.0 | 35.0 | | | | |
| グリセリン | | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 尿素 | | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| ペトロロール | | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 石炭酸 | | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| ワタナール | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| リン酸エステル系界面活性剤 | (8) | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| ラーガニン | | | | | | | | | | | | | | | |
| 水溶性樹脂 | (9) | | 3.0 | | 3.0 | | 3.0 | | 3.0 | | 3.0 | | 3.0 | | 3.0 |
| 水 | | 52.4 | 49.4 | 72.4 | 69.4 | 42.4 | 39.4 | 42.4 | 39.4 | 42.4 | 39.4 | 72.4 | 69.4 | 72.4 | 69.4 |
| 粘度 (mPa.s) | | 2.4 | 4.9 | 2.2 | 4.5 | 3.4 | 7.3 | 3.7 | 8.3 | 3.4 | 6.9 | 2.2 | 5.0 | 2.2 | 4.3 |

【0019】尚、表中の数値は重量部を示し、実施例1～9、実施例11～14、比較例1～14のインキ粘度はB型粘度計（株式会社東京計器製、20℃、60rpm）で測定し、実施例10、15及び16のインキは粘度が高いことからEMD型粘度計（東機産業株式会社製RE-80R、20℃、50rpm）で測定した。

【0020】表中の原料の内容を注番号に沿って説明する。

(1) Water Black 100-L〔オリエン化学工業（株）製、C. I. 35255、有効成分20%〕

(2) フロキシシン〔アイゼン（株）製、C. I. Acid Red 92、C. I. 45410〕

(3) Brilliant Blue FCF〔アイゼン（株）製、C. I. Acid Blue 9〕

(4) タートラジン〔保土谷化学工業（株）製、C.

I. Acid Yellow 23、C. I. 19140〕

(5) WA-PIブラックA250〔大日精化工業（株）製、有効成分15%〕

(6) WA-PIレッド2001〔大日精化工業（株）製、有効成分15%〕

(7) WA-PIブルー2001〔大日精化工業（株）製、有効成分15%〕

(8) リン酸エステル系界面活性剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：ブライサーFAL〕

(9) ポリビニルピロリドン〔BASF社製、商品名：ルビスコールK-30（分子量40,000）〕

【0021】筆記試験

前記実施例1乃至3及び比較例1乃至6で作成したインキをインキ吸蔵体に含浸させた後、前記インキ吸蔵体を軸筒内に収容し、軸筒後端部に尾栓を嵌着してマーキン

グペンを得た。尚、前記軸筒の先端部には、インキ吸蔵体と連通する繊維製ペン体を嵌着してなる。又、実施例4乃至16及び比較例7乃至14で作成したインキを、直径0.4mmの超硬合金製ボールを抱持するステンレススチール製チップを筆記先端部に設け、前記筆記先端部の後端に櫛溝状のインキ流量調節部材を備えるボールペンに直接充填してボールペンを得た。前記マーキングペン及びボールペンを用いて筆記用紙A（JIS P3201）上に筆記して筆跡の滲みを目視により観察した。

【0022】その結果を表に示す。

【表3】

| 試験項目 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
|--------|--|-----|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|----|
| | | 実施例 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | △ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 滲みの度合い | | 比較例 | × | △ | × | △ | × | △ | × | △ | × | △ | × | △ | × | △ | |

【0023】尚、表中の判定結果を以下に示す。

◎：滲まない。

○：殆ど滲まない。

△：若干滲むものの、実用性を有する。

×：滲む。

【0024】

【発明の効果】前記筆記試験結果にみられるとおり、本発明の筆記用水性インキ組成物は、紙面に筆記した筆跡が滲み難く、且つ、インキ出の良好な水性インキを提供することができる。